

常见几种金属的电化学抛光

王文忠

(洛阳立微电子公司, 河南 洛阳 471003)

中图分类号: TG 175

文献标识码: B

文章编号: 1000-4742(2013)06-0052-03

0 前言

电化学抛光(简称电抛光)是金属工件表面进行精整加工的重要方法之一。它是将工件作为电解槽的阳极,用耐电解液腐蚀的金属材料铅或不锈钢作阴极,在直流电作用下,使工件表面粗糙度降低并产生光泽外观的一种特殊的阳极过程。电抛光可以作为金属镀前的准备工序,也可作为对金属件独立加工的工艺。例如:模具型腔电抛光后可以增加硬度,降低粗糙度,减小摩擦因数;电子高频器件电抛光后可以降低高频损耗。对于难以用机械抛光达到要求及形状复杂的金属制品,电抛光更是显得重要。目前电抛光还存在着成本高、使用寿命短,以及对不同的金属很难找到一个通用的电抛光溶液等不足,这在很大程度上制约了其应用的广泛性。

1 电抛光的基本原理

电抛光过程中,工件表面发生如下反应:(1) 阳极金属发生电离,以离子状态转移到溶液中;(2) 工件表面生成氧化膜;(3) 气态氧气析出;(4) 溶液中的其他物质被氧化,生成某种气体物质及其盐类。

从阳极反应中可以看出:电抛光时工件表面有氧化膜生成而使其表面钝化,但钝态的氧化膜在电解液中不断溶解。也就是说,在整个抛光过程中氧化膜不间断地进行着两个过程——生成和溶解。从微观上来看,工件表面凹凸很不均匀,而且凸起处的金属表面较凹洼处的活泼。再加上两处电流存在差异,凸起处的电流大,表面溶液更新快。所有这些都促使凸起处的金属溶解,最终使工件表面趋于平整并产生光泽。这种氧化膜理论认为,抛光是氧化膜的不间断生成和溶解完成的。

目前对于钢铁件、不锈钢件、铜及铜合金、铝及铝合金等金属的电化学抛光,大都采用以磷酸为主的抛光液。其机制有人认为是阳极电化学过程和金属表面形成的磷酸盐膜共同作用的结果,即黏膜理论。阳极溶解所产生的金属离子与抛光液中的磷酸

形成溶解度小、黏度大、流动慢的磷酸盐,在阳极附近积累和吸附形成黏膜。这层黏膜的导电性差,在阳极(工件)表面分布不均匀,微观凸起处的黏膜较薄,而微观凹洼处的黏膜较厚。凸起处的电流密度大,阳极溶解快;凹洼处的电流密度小,阳极溶解慢。随着抛光过程的进行,金属表面变得平整而光亮。黏膜形成并附着在阳极表面,从而实现电抛光的过程就是黏膜理论的主要内容。

2 电抛光溶液的成分及工艺条件的影响

2.1 电抛光溶液的影响

目前在生产中应用最广泛的是 $H_3PO_4-H_2SO_4-CrO_3$ 体系的电抛光溶液,其次还有以高氯酸为主的电解液。后者由于电压高、易燃、升温快,因而应用较少。根据电抛光的原理推知:磷酸可与金属离子形成黏度大、扩散系数小的物质,有利于阳极表面薄膜的形成。磷酸对金属的化学溶解较小,抛光的电流密度下限较低。硫酸的加入有利于提高电解液的导电能力,改善分散能力和提高电流效率,加快整平作用。对铝及其合金还有利于减少表面的化学腐蚀。但对于钢铁件,硫酸的质量分数高对工件表面有较强的腐蚀性,并与 CrO_3 形成 $CrO_3 \cdot SO_3$ 沉淀而降低钢铁表面的光泽。铬酐的加入有利于钢铁表面氧化膜的形成,使工件表面钝化,减少金属的化学浸蚀,有利于金属表面光亮度的提高。由于 CrO_3 沉淀析出会使金属表面光泽降低,有时在抛光液中加入甘油及甲基纤维素、明胶、糊精,以阻滞阳极溶解及化学腐蚀,有利于提高工件表面的光亮度,对不锈钢有积极的作用。 CrO_3 的质量分数过高会影响气体的顺利排出,从而影响操作安全。

2.2 电流密度的影响

对于每一种金属材料的电抛光,都有一个确定的电解液成分及相应的电流密度范围,在此范围内有一个最佳的阳极极化效果。电流密度低、阳极极化小,此时工件是一般的阳极溶解,不起整平作用。在工艺要求的电流密度范围内,消耗于金属溶解的

电流较小,在金属溶解的同时有水或其他含氧离子放电,有氧气析出,此时有较好的抛光效果。当然电流密度过高、阳极析出大量氧气,造成工件表面过热,产生电化学过腐蚀,也得不到良好的抛光效果。

2.3 温度的影响

在一定的电流密度下,升高温度可提高抛光速率。但温度过高,溶液的黏度下降,对流作用加强,扩散速率加快,阳极溶解快,引起化学腐蚀严重,降低抛光效果。温度低,导电性差,抛光速率慢。

2.4 时间的影响

时间要根据材质、工件表面的原始状态、电流密度、温度和电解液的成分等来确定。一般电流密度大、温度高,抛光时间可短一些。若反复抛光数次,每次都在规定时间范围内可得到较高的光亮度。

2.5 搅拌的影响

搅拌可使工件表面的镀液不断更新,使温度均匀,消除滞留在工件表面的气泡,防止产生麻点和条纹。搅拌可采用阳极移动,有平行往返式和上下移动式两种。

3 电抛光工艺流程及说明

3.1 工艺流程

装挂→化学除油→热水洗→冷水洗→酸蚀→水洗→电抛光→热水洗(回收)→水洗→钝化→水洗→晾干→检验

3.2 工艺说明

(1) 对于钢铁件(如模具腔体),电抛光后用10%的NaOH在80~90℃下中和10min,干燥后用机油(110℃,5min)做防锈处理。

(2) 对于不锈钢及铝件,电抛光后通常不再进行钝化处理。这是因为抛光之后表面已有一层氧化膜保护层,可免受大气介质腐蚀。也有在抛光后用3%的K₂Cr₂O₇钝化20min,或在CrO₃ 100~150g/L, H₂SO₄ 1~5 mL/L,室温的条件下钝化10~20min。

(3) 对于腔体类的工件,应考虑象形阴极配置。

(4) 电抛光的电流密度大,最好不带电取挂,防止电火花产生,引起氢氧气混合爆炸。当然也要防止断电过长引起化学腐蚀。

4 常见几种金属电抛光溶液的组成及工艺条件

4.1 电抛光溶液的组成及工艺条件

表1为常用电抛光溶液的组成及工艺条件。

表1 常用电抛光溶液的组成及工艺条件

溶液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
$w_{\text{磷酸}} / (\%)$	65~75	50~60	74	49	43
$w_{\text{硫酸}} / (\%)$		20~30		14	43
$w_{\text{猪肝}} / (\%)$	10~15		6	0.5	3
$w_{\text{水}} / (\%)$	15~25	20	20	36.5	11
$\rho / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	1.70~1.74	1.64~1.75	1.60		
$\theta / ^\circ\text{C}$	75~80	50~60	30~50		80~90
$J_A / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	20~30	20~100	20~40		8~12
U / V		6~8	1~2		10~18
t / min	10~15	10	1~3		5~8
阳极材料	铅或不锈钢				

4.2 配方及工艺说明

4.2.1 配方1

配方1适用于碳钢的电抛光。先在H₃PO₄-H₂SO₄-CrO₃电解液中粗抛,使工件初步得到整平,而且可以减少电抛光溶液中Fe³⁺的积累,延长使用周期。粗抛电解液的配方及工艺条件为:H₃PO₄ 65%, H₂SO₄ 15%, CrO₃ 6%, H₂O 14%, 60~

70℃, 20~30 A/dm², 6~8 V, 10~15 min。

4.2.2 配方2

配方2适用于不锈钢的电抛光。根据具体情况,可酌情加入适量的甘油、明胶、糊精等添加剂,以提高工件的光亮度。其中甘油(丙三醇)能与H₃PO₄反应生成丙三醇磷酸酯。这种酯可减少高温条件下磷酸对不锈钢的浸蚀,起缓释作用。

4.2.3 配方3

配方3适用于无氧铜的电抛光。H₃PO₄ 腐蚀工件,CrO₃ 对工件有钝化作用,抛光效果好,光亮细腻,无麻点。电流密度的提高对工件无腐蚀。

4.2.4 配方4

配方4可用于镍及镍合金的电抛光。

4.2.5 配方5

配方5适用于纯铝及铜-铝合金(硬铝)的电抛光。需注意 Cl⁻ 对该抛光液有害,会使工件产生麻点状腐蚀。电抛光溶液中 Cr(III)和 Al³⁺ 的质量浓度影响其使用寿命。一般 Cr(III)的质量浓度大于 25 g/L,Al³⁺ 的质量浓度大于 50 g/L 就很难使用。

对于铝件的电抛光也有人使用碱性溶液,其具有对基体的腐蚀性小、电流密度低等优点,但使用寿命短。使用时电流密度过低也会产生化学腐蚀,一般不适用于大批量生产。

铝件碱性电抛光的配方及工艺条件为:碳酸钠 350~380 g/L,磷酸钠 130~150 g/L,氢氧化钠 3~

5 g/L,pH 值 11~12,85~95 °C,8~12 A/dm²,10~15 V,6~10 min,阳极采用不锈钢。阳极移动有利于提高工件的抛光质量。

在碱性抛光液中加入硫脲(或钼酸铵)、硅酸钠、十二烷基硫酸钠复合缓蚀剂可提高抛光效果。

碱性电抛光后应用热水清洗。由于表面无抗蚀性氧化膜,因此,碱性电抛光后还需进行其他的氧化处理。

笔者曾对钨板的电抛光做过研究。钨是一种耐高温的金属,在所有金属中有最高的熔点(3 410 °C)。同时,它还具有优良的屏蔽射线功能,因此,在核工业中获大量应用。金属钨比较活泼,在含氧介质中很快钝化,形成致密的钝化膜,常温下可与 HF 发生剧烈反应。钨的电抛光是在氢氧化钾溶液中进行的。氢氧化钾 100~120 g/L,阴极 铁板或不锈钢板,3~6 A/dm²,10~30 °C,10~30 min。电抛光过程中可用空气搅拌及降温措施。

收稿日期:2012-04-20



• 国外专利信息 •

电镀铝溶液

本发明的目的是提供一种电镀铝溶液。该镀液可使电镀铝在很短的时间内有效地进行,提高电镀的电流,并且在非水溶剂中有较高的溶解度。这种电镀铝溶液的特点在于含有铝金属盐、离子液体,以及介电常数不大于 8 的有机溶剂。有机溶剂的体积占离子液体和有机溶剂总体积的 30 %以上,并且以下所列化学药品至少有一种包含于上述介电常数不大于 8 的有机溶剂中:正己烷、甲苯、乙醚、乙酸乙酯、环己烷、二甲苯、苯、萘、庚烷、环戊基甲基醚和二恶烷等。

电铸护套

保护机翼的电铸护套包括一个套体和一个芯轴插件。套体包括一个压力侧壁和一个相对的负压侧壁。这两个侧壁汇合于前沿,并由前沿延伸,在侧壁之间形成一个空腔。芯轴插件位于压力侧壁和负压侧壁之间,几何形状大致为楔形。保护机翼的方法包括:(1)将芯轴插件插入芯轴;(2)将套体电镀到芯轴和芯轴插件上;(3)将芯轴从套体中取出,这样在套体内就形成了一个护套腔;(4)将机翼固定在护套腔内。

在高温合金基底上制造耐高温氧化 MCrAlX 涂层的方法

在高温合金基底上制造耐高温氧化和热腐蚀的 MCrAlX 涂层的方法为:将一种 M-金属、铬、铝或含有活性元素的铝合金在低于 100 °C 的条件下镀于高温合金部件的至少一个面上,形成一个镀件,并对该镀件进行热处理。